

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/90, H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/86-4/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5766788 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 16 June, 1998 (16.06.98), Claims; column 2, line 9 to column 4, line 46 & JP 8-227716 A Claims; page 2, right column, line 33 to page 3, right column, line 23	1-3, 5 4, 6-14
X A	JP 8-162123 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 21 June, 1996 (21.06.96), Claims; page 2, right column, line 49 to page 3, right column, line 23 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-14
X A	JP 10-189004 A (Tokyo Gas K.K.), 21 July, 1998 (21.07.98), Claims; page 5, right column, line 49 to page 6, left column, line 44 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 October, 2001 (30.10.01)

Date of mailing of the international search report  
13 November, 2001 (13.11.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06716

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 945910 A2 (Degussa-Huls Aktiengesellschaft), 29 September, 1999 (29.09.99), Claims & JP 11-329452 A Claims	1-14
A	JP 2-162650 A (Mitsubishi Electric Corporation), 22 June, 1990 (22.06.90), Claims (Family: none)	6-14
A	US 5723173 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims & JP 8-264190 A Claims	6-14
E,X E,A	JP 2001-250564 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims; page 2, right column, line 49 to page 4, right column, line 24 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-14

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)

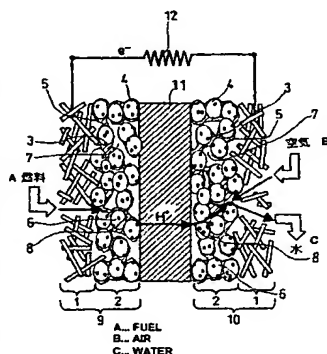
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/13297 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/90, 4/38 [JP/JP]; 〒619-0238 京都府相楽郡精華町精華台 4-25-13 Kyoto (JP). 吉田昭彦 (YOSHIDA, Akihiko) [JP/JP]; 〒573-0165 大阪府枚方市山田池東町46番 Osaka (JP). 森田純司 (MORITA, Junji) [JP/JP]; 〒570-0031 大阪府守口市橋波東之町1-4-25 Osaka (JP). 山本雅夫 (YAMAMOTO, Masao) [JP/JP]; 〒596-0825 大阪府岸和田市土生町672-3 Osaka (JP). 古佐小慎也 (KOSAKO, Shinya) [JP/JP]; 〒662-0868 兵庫県西宮市中屋町2-33-202 Hyogo (JP). 酒井 修 (SAKAI, Osamu) [JP/JP]; 〒572-0055 大阪府寝屋川市御幸東町3-14-330 Osaka (JP). 堀 喜博 (HORI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒630-0141 奈良県生駒市ひかりが丘3丁目1-5 Nara (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06716
- (22) 国際出願日: 2001 年 8 月 3 日 (03.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-236767 2000 年 8 月 4 日 (04.08.2000) JP  
特願2000-248366 2000 年 8 月 18 日 (18.08.2000) JP  
特願2000-248931 2000 年 8 月 18 日 (18.08.2000) JP  
特願2000-249353 2000 年 8 月 21 日 (21.08.2000) JP
- (74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 誠 (UCHIDA, Makoto) [JP/JP]; 〒573-1145 大阪府枚方市黄金野2-16-2 Osaka (JP). 菅原 靖 (SUGAWARA, Yasushi) [JP/JP]; 〒566-0025 大阪府摂津市東正雀1-6-302 Osaka (JP). 安本栄一 (YASUMOTO, Eiichi)
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYELECTROLYTE FUEL CELL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 高分子電解質型燃料電池およびその製造方法



(57) Abstract: A polyelectrolyte fuel cell having a gas channel, a proton channel and an electron channel formed in the vicinity of a pole in a catalyst layer to increase a reaction area, and comprising a hydrogen ion conductive polyelectrolyte film, and a pair of electrodes each having a catalyst layer sandwiching the hydrogen ion conductive polyelectrolyte film and a gas diffusion layer in contact with the catalyst layer, wherein the catalyst layer of at least one electrode contains carbon particles each supporting a noble-metal catalyst, and the carbon particles consist of at least two types of carbon particles being in mutually different dispersion conditions and having a hydrogen ion conductive polyelectrolyte adsorbed thereto.



---

(57) 要約:

本発明は、ガスチャネル、プロトンチャネル、および電子チャネルが触媒層内部の極近傍に形成され、反応面積が増大した高分子電解質型燃料電池を提供する。この高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、並びに前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む触媒層および前記触媒層に接触したガス拡散層を有する一対の電極を具備し、少なくとも一方の電極の触媒層が、貴金属触媒を担持した炭素粒子を含み、前記炭素粒子が相互に異なる分散状態の水素イオン伝導性高分子電解質を吸着した少なくとも2種の炭素粒子から構成されている。

## 明 細 書

## 高分子電解質型燃料電池およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、燃料として純水素、メタノールもしくは化石燃料からの改質水素、またはメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料を用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池に関するものであり、特に固体高分子を電解質に用いた燃料電池に関するものである。さらに詳しくは、電極を構成する触媒層の製造方法に関する。

## 背景技術

固体高分子電解質型燃料電池の放電性能を左右する最も重要な因子の1つは、水素イオン伝導性の固体高分子電解質膜と電極との界面における、反応ガスの供給路となる細孔と含水によりプロトン導電性を持った固体高分子電解質と電子導電性の電極材料とが形成する三相界面における反応面積の広さである。

これまでこの三相界面を増大させるために、電極材料と高分子電解質とを混合分散させた層を、電解質膜と多孔質電極の界面に付与する試みがなされてきた。例えば、特公昭62-61118号公報、特公昭62-61119号公報では、高分子電解質の分散液と触媒化合物の混合物を高分子電解質膜上に塗着し、その電解質膜と電極材料とをホットプレスにより接合した後、触媒化合物を還元する方法が用いられていた。また、別の方法として、高分子電解質の分散液と触媒化合物の混合物を、その触媒化合物を還元した後、高分子電解質膜上に塗着し、その電解質膜と電極材料とをホットプレスにより接合する方法が用いられていた。

特公平 2-48632 号公報は、多孔質電極を成型し、その成型電極上にイオン交換樹脂の分散液を散布し、この電極とイオン交換膜とをホットプレスにより接合する方法を開示している。特開平 3-18426 号公報はナイロン 12 やスチレン系樹脂表面に高分子電解質を被覆した粉末を、また特開平 3-295172 号公報は高分子電解質の粉末を電極中に混合する方法をそれぞれ用いている。特開平 5-36418 号公報は、高分子電解質、触媒、炭素粉末およびフッ素樹脂を混合し、成膜して電極とする方法を開示している。

以上の先行技術においては、いずれも高分子電解質の分散液にはアルコール類の溶媒を用いている。米国特許第 5,211,984 号明細書は、グリセリンもしくはテトラブチルアンモニウム塩を溶媒として高分子電解質と触媒と炭素粉末のインク状分散液を作成し、その分散液をポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE という）製フィルム上に成型した後、その成型物を高分子電解質膜表面に転写する方法、または高分子電解質膜のスルホン酸基の水素原子をナトリウム原子に置換した後に、その膜の表面に上記インク状分散液を塗布し、125℃以上の温度で加熱乾燥し、交換基を再度 H 型に置換する方法を開示している。

高分子電解質型燃料電池の特徴である高出力密度を実現するには、電極の触媒層に反応ガスの供給路（ガスチャネル）を形成し、ガスの透過・拡散能を高めることが重要である。そこで、フッ素樹脂などの撥水材を電極触媒層に添加し、ガスチャネルを形成する試みがなされてきた。例えば、特開平 5-36418 号公報では、PTFE 粉末と触媒を担持した炭素粉末とを高分子電解質分散液に分散・混練して触媒層を作製している。また、特開平 4-264367 号公報では、触媒を担持した炭素粉末と PTFE のコロイド液との混合液を用いて電極を作製している。

さらに、PTFE により撥水処理した炭素粉末と触媒を担持した炭素

粉末とを混合して、酸性電解液用のガス拡散電極を作製する方法が提案されている（J. Electroanal. Chem. 197（1986）の195頁）。一方、米国特許第5,211,984号明細書では、上記のような撥水材を用いずに、高分子電解質と触媒と炭素粉末のみで電極の触媒層を作製している。

上記のように、高分子電解質の分散液に、触媒を担持した炭素粉末と、フッ素樹脂等の撥水材、あるいは撥水処理された炭素粉末を同時に添加すると、撥水材や撥水処理された炭素粉末に高分子電解質が多く吸着し、その分だけ高分子電解質と触媒との接触度合いが不十分で、不均一な状態となり、電極とイオン交換膜ないしは高分子電解質膜との界面に十分な反応面積を確保できないという欠点を有していた。

触媒を担持した炭素粉末と高分子電解質のみで電極を作製すると、生成水によるフラッディングによって、高電流密度での電池電圧が低くなったり不安定になったりするという欠点を有していた。

これらの問題を解決するため、本発明者らは、特開平8-264190号公報に開示されているように、高分子電解質をコロイド化して触媒粉末に吸着させる方法を試みた。しかし、コロイド粒子より小さい細孔に存在する貴金属触媒を有効に機能させることができないという欠点を有していた。

そこで、本発明は、コロイド化して多孔質な触媒層を得る利点を活かしつつ、さらに高い性能を有する電極を得る方法を提供することを目的とする。

本発明は、高分子電解質と触媒を十分に、かつ均一に接触させることによって、電極内部の反応面積を増大させ、より高い性能を発揮する高分子電解質型燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

本発明はまた、触媒を過多に被覆することなく触媒層中にガスチャネ

ルを形成し、電極のガス透過能を高め、高電流密度域でより高い性能を発揮する高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明の高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜、および前記電解質膜と接する面に触媒層を有し前記電解質膜を挟む一对の電極を具備し、少なくとも一方の電極の触媒層が、貴金属触媒を担持した炭素粒子を含み、前記炭素粒子が相互に異なる分散状態の高分子電解質を吸着した少なくとも2種の炭素粒子から構成されている。

本発明は、また相互に異なる分散状態の高分子電解質を吸着した少なくとも2種の炭素粒子を調製する工程を含む高分子電解質型燃料電池の製造方法を提供する。特に、炭素粒子に吸着される高分子電解質の粒径を調製する工程を含む高分子電解質型燃料電池の製造方法を提供する。

## 図面の簡単な説明

図1は本発明による膜－電極接合体の断面を示す模式図である。

図2は試験に供した電池の単セルの概略断面図である。

図3は本発明の実施例における高分子電解質型燃料電池の製造工程を示すブロック図である。

図4は高分子電解質を分散している溶媒の誘電率が25～80のときの高分子電解質粒子のモデルを示す図である。

図5は高分子電解質を分散している溶媒の誘電率が15～25のときの高分子電解質粒子のモデルを示す図である。

図6は高分子電解質を分散している溶媒の誘電率が5～15のときの高分子電解質粒子のモデルを示す図である。

図7はアグロメレート粒子と高分子電解質との位置関係を示す概念図



である。

図 8 は支持体上に約  $10\ \mu\text{m}$  の膜厚に塗工された触媒層が  $0.1 \sim 3\ \mu\text{m}$  の粒子の層で形成されている例のモデルを示す図である。

図 9 は水素ガスを燃料に用いた場合の実施例および比較例の燃料電池の電流－電圧特性を示す図である。

図 10 はメタノール水溶液を燃料に用いた場合の実施例および比較例の燃料電池の電流－電圧特性を示す図である。

図 11 は各種の塗料を用いて触媒層を形成した燃料電池の電流－電圧特性を示す図である。

図 12 はメタノール水溶液を燃料に用いた場合の同上の燃料電池の電流－電圧特性を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の高分子電解質型燃料電池の電極は、その触媒層が、貴金属触媒を担持した炭素粒子を含み、前記炭素粒子が相互に異なる分散状態の高分子電解質を吸着した少なくとも 2 種の炭素粒子から構成されている。ここに用いる少なくとも 2 種の炭素粒子は、高分子電解質を吸着する前は、それ自体が同じものでもよい。

ここに用いる少なくとも 2 種の炭素粒子は、好ましい態様において、相互に比表面積または DBP 吸油量が異なる。比表面積および／または DBP 吸油量の小さな炭素粒子としてアセチレンブラック、比表面積および／または DBP 吸油量の大きな炭素粒子としてオイルファーネスブラックを用いるのが好ましい。

炭素粒子の比表面積の差および／または DBP 吸油量に代表されるストラクチャー構造の差に伴うガス透過性能の差により、反応ガスの透過・拡散性能を最適化する作用を有する。

本発明の他の好ましい態様において、少なくとも2種の炭素粒子が同じであると否とにかかわらず、炭素粒子に吸着されている高分子電解質の粒径が異なっている。炭素粒子に吸着される高分子電解質の粒径を調製する好ましい方法は、触媒層を形成する塗料を調製する際に、高分子電解質を分散している第1の溶媒に、第1の溶媒と誘電率の異なる第2の溶媒を添加する方法である。第1および第2の混合溶媒の誘電率および／または第1の溶媒に分散している高分子電解質の濃度により、炭素粒子に吸着される高分子電解質の粒径を調製することができる。

本発明は、(i) 高分子電解質を分散した第1の分散液中において触媒を担持した第1の炭素粒子に前記高分子電解質を吸着させる工程、

(ii) 高分子電解質を分散した第2の分散液中において触媒を担持した第2の炭素粒子に前記高分子電解質を吸着させる工程、

(iii) 第1および第2の分散液を混合して触媒層塗料を調製する工程、および (iv) 前記触媒層塗料から触媒層を形成する工程を有し、

(v) 第1および第2の分散液の少なくとも一方において、前記炭素粒子に高分子電解質を吸着させるに先だって前記高分子電解質を分散した第1の溶媒に、これとは異なる誘電率をもつ第2の溶媒を混合して前記高分子電解質の粒径を調製する工程を有する高分子電解質型燃料電池の製造方法にも関する。

上記の製造方法の好ましい態様においては、第1の分散液の溶媒がアルコールと水酸基を持たない第2の溶媒との混合物であり、前記高分子電解質の粒径を調製する工程が高分子電解質のアルコール分散液と、第1の炭素粒子を分散した前記第2の溶媒とを混合することからなる。

前記の好ましい態様は、別の観点においては、(a) 貴金属触媒を担持した第1の炭素粒子を水酸基をもたない有機溶媒に分散させて分散液を得る工程、

(b) 前記分散液と、高分子電解質のアルコール分散液とを混合し、高分子電解質のコロイドを生成させるとともに前記コロイドを前記炭素粒子に吸着させた混合液を得る工程、

(c) 貴金属触媒を担持した第2の炭素粒子と固体高分子電解質のアルコール分散液を混合し分散液を得る工程、

(d) 前記(b)の工程で得られた混合液と前記(c)の工程で得られた分散液とを混合して触媒層塗料を調製する工程、および

(e) 前記(d)の工程で得られた触媒層塗料から触媒層を形成する工程

を有する高分子電解質型燃料電池の製造方法である。

上記の触媒層塗料から触媒層を形成し、膜－電極接合体を得る工程をより具体的に説明すると、第1の態様は、前記(iv)または(e)の工程が、前記触媒層塗料をガス拡散層の一方の面に塗布して触媒層を形成し、これにより電極を作製する工程であり、さらに得られた電極を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に加圧により接合して一体化する工程を有する。

第2の態様は、前記(iv)または(e)の工程が、前記触媒層塗料を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に塗布して触媒層を形成し、これにより膜－触媒層接合体を形成する工程であり、さらに前記膜－触媒層接合体の触媒層側にガス拡散層を加圧により接合して一体化する工程を有する。

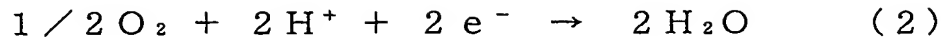
第3の態様は、前記(iv)または(e)の工程が、前記触媒層塗料を転写フィルムに塗布して触媒層を形成する工程と、前記触媒層を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に転写して膜－触媒層接合体を形成する工程であり、さらに前記膜－触媒層接合体の触媒層側にガス拡散層を加圧により接合して一体化する工程を有する。

本発明の触媒層塗料中の第1の炭素粒子は、あらかじめ貴金属触媒が担持されており、有機溶媒に分散された後、上記(b)の工程で高分子電解質のコロイドが吸着される。このように、触媒を担持した炭素粒子に、高分散に高分子電解質を吸着させるので、炭素粒子の細孔を塞ぐことなく、多孔質な状態を確保することができる。また、貴金属触媒を担持した第2の炭素粒子と高分子電解質のアルコール分散液を混合して分散液を得る(c)工程では、高分子電解質をコロイド状態とすることなく、触媒を担持した炭素粒子に吸着させる。このため、高分子電解質は、高分子電解質がより緻密な状態で微細孔の触媒粒子に吸着することができる。

その結果、図1に電極の断面を模式的に示したように、電極の触媒層2において、触媒の微粒子3と炭素粒子4と高分子電解質5とを、ガス通路を十分に確保した状態で相互に均一に密着した状態にすることが可能となる。

このような触媒層2の構成によって、水素や液体燃料などの燃料ガスまたは酸素などの酸化剤ガスの供給路となる炭素粒子4相互間の空孔が形成するガスチャネル7と、含水した高分子電解質5が形成するプロトンチャネル8と、炭素粒子相互が接続して形成する電子チャネル6の3つのチャネルが、同じ触媒層内部に、極めて近接して効率よく形成される。図中1はガス拡散層、9は燃料極、10は酸素極、11は高分子電解質膜を表す。

従って、燃料極では、式(1)に示す反応により、酸素極では、式(2)に示す反応により、水素及び酸素ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達が同時にかつスムーズに広範囲で行われるようになる。このため、反応速度及び反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮する高分子電解質型燃料電池を実現することが可能となる。



本発明による高分子電解質型燃料電池の製造工程を図3に示す。

まず、第1の工程では、Pt、Pt-Ruの2元触媒などの貴金属触媒を、比表面積が30～400 m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が150～250 ml/100gである第1の炭素粒子に担持した触媒粒子を準備する。この触媒粒子を、誘電率が3から10の有機溶媒、例えば酢酸ブチルに分散させて分散液を調製する。

次に、前記分散液と、高分子電解質のアルコール分散液、例えば、旭硝子（株）製の商品名“9% FSS溶液”や米国アルドリッチ・ケミカル社製の商品名“5% ナフイオン溶液”とを混合して、高分子電解質のコロイドを生成させるとともに、前記コロイドを前記炭素粒子に吸着させた混合液を得る。

第2の工程では、Pt、Pt-Ruの2元触媒などの貴金属触媒を、比表面積が400～1600 m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が250～500 ml/100gである第2の炭素粒子に担持した触媒粒子を準備する。この触媒粒子を、高分子電解質のアルコール分散液、例えば、旭硝子（株）製の商品名“9% FSS溶液”や米国アルドリッチ・ケミカル社製の商品名“5% ナフイオン溶液”に分散させて分散液を得る。

第3の工程では、上記第1および第2の工程で調製した混合液および分散液を、任意の比率で混合して触媒層塗料を得る。

第4の工程では、上記触媒層塗料を塗工して触媒層を形成する。

この触媒層を形成し、電解質膜－電極接合体を作製するには、主として次の3つの方法がある。

その第1は、触媒層塗料をガス拡散層の一方の面に塗布して触媒層をガス拡散層上に形成する。こうしてガス拡散層と触媒層からなる電極を作製し、この電極を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に加圧により接合して一体化し、膜－電極接合体が構成される。

第2の方法では、前記触媒層塗料を高分子電解質膜、例えば米国デュポン社製の商品名“N a f i o n 膜”や、ゴアテックスジャパン社製の商品名“ゴアセレクト膜”の少なくとも一方の面に塗布して触媒層を形成する。こうして膜－触媒層接合体を作製し、この膜－触媒層接合体をガス拡散層の一方の面に加圧により接合して一体化する。

この方法によると、高分子電解質膜と電極中の高分子電解質の接合界面を一体化することによって、反応ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達が同時にかつスムーズに広範囲で行われるようになる。このため、反応速度及び反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮する高分子電解質型燃料電池を実現することが可能となる。

第3の方法では、前記触媒層塗料を転写フィルム、例えばポリエチレンテレフタレートやポリプロピレンのフィルムなどに塗布して触媒層を形成する。この触媒層を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に転写して膜－触媒層接合体を形成し、この膜－触媒層接合体をガス拡散層の一方の面に加圧により接合して一体化する。

この方法では、触媒層塗料を転写フィルムに塗工するので、塗料中の溶媒の作用により、高分子電解質が膨潤したり変形したりする塗工不良がなく、緻密・均一な触媒層を効率よく成形することができる。

ここに用いる第1の炭素粒子と第2の炭素粒子とは、比表面積に差を有することが好ましい。すなわち、比表面積の小さい第1の炭素粒子は、一般的に一次粒子が大きく、比較的大きな細孔チャネルを形成し、比表面積の大きい第2の炭素粒子は、一般的に一次粒子が小さく、ストラク

チャーが発達し、場合によっては一次粒子にも微細な細孔を有するために、比較的小さな細孔チャネルを形成する。また、第1の炭素粒子と第2の炭素粒子とで、DBP吸油量に差を持たせた場合、DBP吸油量の小さい第1の炭素粒子は、ストラクチャーはあまり発達せず、一次粒子が大きいために比較的大きな細孔チャネルを形成し、DBP吸油量の大きい第2の炭素粒子は、一次粒子が小さく、比較的小さな細孔チャネルを形成する。そして、前記の大きな細孔チャネルによって速やかに反応ガスを触媒層全体に大まかに供給し、小さな細孔チャネルによって反応ガスを触媒層の隅々まで供給する。

触媒を担持した第1の炭素粒子に、高分子電解質がコロイド状態を経て吸着している場合には、比較的大きな高分子電解質のプロトンチャネルを形成する。一方、触媒を担持した第2の炭素粒子に、高分子電解質がそのまま緻密に吸着した場合には、比較的小さなプロトンチャネルを形成する。この小さなプロトンチャネルによって触媒層の隅々の反応サイトよりプロトンを速やかに透過させ、一方大きなプロトンチャネルを通してプロトンを伝導させることによって非常にイオン抵抗の小さい触媒層とする。

高い導電性をもつ炭素粒子としてアセチレンブラック、高い比表面積をもつ炭素粒子としてケッチェンブラックインターナショナル社製ケッチェンブラックや米国キャボット製バルカンなどの種々のファーネスブラックを用いることが望ましい。

本発明の工程(a)で用いる有機溶媒、すなわち、高分子電解質のコロイドを生成させる有機溶媒として、以下の実施例ではエステル類の代表例としてn-酢酸ブチルを用いているが、分子内にエステル基を有し、かつ炭素数1~7の炭素鎖を有する溶媒が適用できる。例えば、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢

酸イソプロピル、酢酸アリル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、メタクリル酸メチル、酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、酢酸 2-エトキシエチルエチル、酢酸 2-(2エトキシエトキシ)エチル等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

エーテル類の代表例として、テトラヒドロフランのほか、分子内にエーテル基を有しかつ炭素数 3～5 の炭素鎖を有する溶媒が用いられる。例えば、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロピラン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

ケトン類の代表例として、メチルアミルケトンのほか、分子内にケトン基を有しかつ炭素数 4～8 の炭素鎖を有する溶媒が用いられる。例えば、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルヘキシルケトン、ジプロピルケトン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

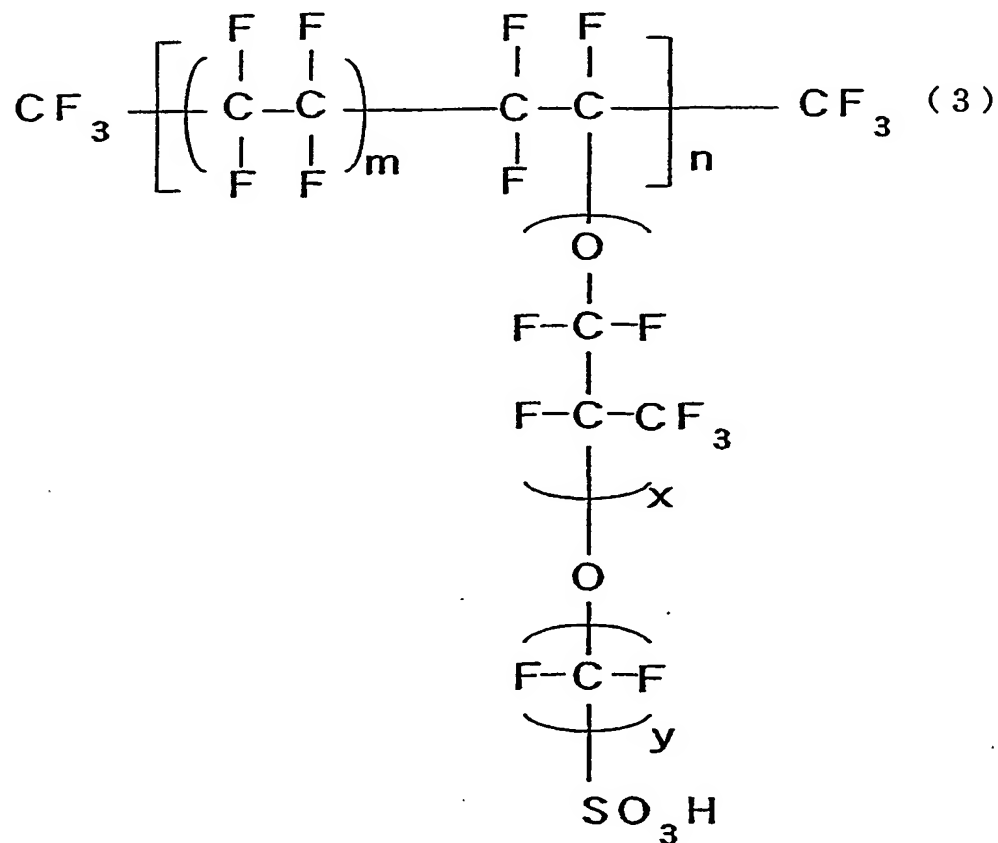
アミン類の代表例として、*n*-ブチルアミンのほか、分子内にアミノ基を有しかつ炭素数 1～5 の炭素鎖を有する溶媒が用いられる。例えば、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、ターシャルブチルアミン、イソペンチルアミン、ジエチルアミン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。また、カルボン酸類の有機溶媒の代表例として、*n*-酪酸の他、分子内にカルボキシル基を有しかつ炭素数 1～6 の炭素鎖を有する溶媒が用いられる。例えば、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸等を単独あるいは混合して用いても同様の効果



が得られる。

上記の有機溶媒の添加量は、より微細なコロイド状分散液が生成する量、例えばアルコールに対して0.3倍～50倍の量が選択されることが望ましい。

高分子電解質として、以下の実施例では、以下の式（３）で表されるテトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体を用いたが、プロトン交換基をもつ高分子電解質であれば、これに限定されるものではない。例えば、パーフルオロビニルエーテル類及び側鎖分子長の異なる高分子やスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子など炭化水素系の高分子電解質が用いられる。



式中  $x = 1 \sim 3$ 、 $y = 1 \sim 5$ 、 $m = 5 \sim 13$ 、 $n = 1000$  である。

次に、炭素粒子に吸着される高分子電解質の粒径の調製について説明する

図4、図5および図6は炭素粒子に吸着させる高分子電解質のモデルを表している。これらの図において、50は側鎖の親水性基、51は主鎖の疎水性基をそれぞれ表す。図4、図5および図6は、それぞれ高分子電解質を分散している溶媒の誘電率が25～80、15～25および5～15のときの高分子電解質粒子のモデルを表す。高分子電解質は、図4では親水性基を外側にして粒子を形成し、図6では疎水性基を外側にして粒子を形成している。図4および図6の(a)は粒径約30nm、(b)は粒径約200nmの高分子電解質を表している。前記のように、炭素粒子に吸着される高分子電解質の粒径を調製する好ましい方法は、触媒層を形成する塗料を調製する際に、高分子電解質を分散している第1の溶媒に、第1の溶媒と誘電率の異なる第2の溶媒を添加する方法である。第1の溶媒中の高分子電解質の濃度が低いとき、図4および図6の(a)に示すように、粒径の小さいコロイド粒子を生成し、第1の溶媒中の高分子電解質の濃度が高いとき図4および図6の(b)に示すように、粒径の比較的大きいコロイド粒子を生成する。図5のように、分散媒の誘電率が15～25のときは、高分子電解質は凝縮せず300nm程度の大きさとなっている。

このようにして炭素粒子に吸着させる高分子電解質の粒径を調製することにより、触媒粒子と高分子電解質との接触を良好にして触媒の反応面積を増大させることができる。

炭素粒子は、一次粒子が融着状に結合したアグリゲート構造、または物理的ないし単に二次的に絡み合っ生じたアグロメレート構造をもつ。この種燃料電池に一般的に用いられる炭素粒子は、10～50nmの一次粒子からなるアグリゲート構造がさらに凝集した100～1000

nmのアグロメレート粒子を形成している。従って、図1に示した炭素粒子4は、アグロメレート粒子となっている。

図7は、前記のアグロメレート粒子と高分子電解質との位置関係を示す概念図である。図7(a)は好ましい構造、(b)は従来の構造を示したものである。従来の構造(b)では、炭素粒子は、10～50nmの一次粒子21からなるアグリゲート構造がさらに凝集した100～1000nmのアグロメレート粒子22を形成しており、10nm～200nmの細孔23を有する。従来用いられている重合度約1000のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの高分子電解質26を用いた場合には、その高分子電解質26のサイズが300～400nmであるため、アグロメレートの粒子22の細孔23よりも比較的大きく、細孔の内部に担持された多くの触媒粒子25と接触できない。

一方、高分子電解質の分子量や重合度は同じであるが、炭素粒子に吸着する際の分散液中における高分子電解質24のサイズが10～200nmと小さい場合、図7の(a)に示すように、アグロメレート粒子22内部の10～200nmの細孔23に入り込むことが可能となり、触媒25と接触することができる。従って、従来よりも飛躍的に触媒の反応面積が増大し、燃料電池の放電特性を向上することができる。

本発明の、相互に異なる分散状態の高分子電解質を吸着した少なくとも2種の炭素粒子は、図7の(a)および(b)の両者を含むものであってよく、図7(a)のもので、炭素粒子の比表面積および／またはこれに吸着した高分子電解質の粒径が異なるものであってもよい。

触媒層に用いる炭素粒子は、数10～数1000m<sup>2</sup>/gの比表面積を持つ、粒径数10nmの一次粒子がさらに結合して鎖状の集合体となっている。このために、この炭素粒子に高分子電解質およびその分散媒などを混合して作成した触媒層塗料は、非常に凝集しやすく、スターラや

超音波バスなどの通常の攪拌・分散方法では、数 $10\text{ }\mu\text{m}$ のメジアン径を持つ粒度分布を示す。従って、電解質膜や拡散層、転写フィルムなどに数 $\mu\text{m}$ ～数 $10\text{ }\mu\text{m}$ の触媒層を塗工する場合、数 $10\text{ }\mu\text{m}$ の炭素粒子の凝集層となるため、凝集した数 $10\text{ }\mu\text{m}$ より薄い薄膜を塗工することが困難であり、緻密で平滑な塗膜が得られない。

本発明は、このような課題をも解決する手段を提供する。すなわち、前記の触媒層塗料の調製過程において、前記塗料中の触媒を担持した炭素粒子の粒度分布をメジアン径 $0.1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に分散させる分散工程を付加する。

この分散工程には、ビーズミルを用いるのが好ましい。ビーズミルは、数 $\mu\text{m}$ 以下の微細なビーズ、例えば $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のジルコニアビーズと触媒層塗料を高速なロータの攪拌力を用いて攪拌し、ビーズと材料との衝突およびビーズによる剪断力によって炭素粒子を粉砕する。ロータとステータのギャップをビーズ径より小さくすることによって、触媒層塗料とビーズを分離して排出でき、材料を連続的に分散することができる。排出した塗料を再度投入または循環することによって、さらに分散を進行させることが可能となる。この分散工程によって、触媒層塗料中の固形分の粒度分布におけるメジアン径を $0.1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にすることができる。

このようにして分散された触媒層塗料を塗工して得られる触媒層は、緻密で平滑な塗膜となる。そのような触媒層の表面の $85^\circ$ 光沢度は、JIS Z 8741による評価法で $20\%$ 以上、好ましくは $50\sim95\%$ である。この光沢度によって、触媒層表面の緻密さや平滑さが増大していることを確認することができる。

図8は、支持体60上に約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚に塗工された触媒層61が、 $0.1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ の粒子62の層で形成されている例のモデルを示してい

る。この触媒層では、粒子間の空隙は小さく、緻密な層に形成されている。この触媒層の光沢度は、触媒層に垂直な面に  $85^\circ$  の角度で入射する光 63 が緻密な触媒層表面に反射して、触媒層に垂直な面に  $85^\circ$  の角度で反射する光 64 は、高い受光強度を示す。支持体 60 は、高分子電解質膜、ガス拡散層または転写用フィルムである。

燃料極の触媒は、燃料中に混入している一酸化炭素を酸化除去するため、Pt 触媒を Ru や Mo、Ni、Fe などと合金にして用いるのが好ましい。合金にする場合、個々の金属を炭素粒子に担持させた後、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気下において  $200 \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度で熱処理を行う。この熱処理によって、触媒担体である炭素粒子の表面の官能基が除去され、触媒担持炭素粒子の親水性が低下する。親水性が低下すると、触媒層塗料中の炭素粒子の凝集性が増大する。その結果、上記の分散工程の効果が小さくなり、緻密で平滑な塗膜が得られなくなる。

この問題に対しては、触媒担持後、触媒塗料を調製する前に、炭素粒子に親水性処理を施すのが好ましい。この親水処理は、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、フッ酸、酢酸、オゾンから選ばれた少なくとも 1 種の酸化剤により行うことができる。この親水処理により、合金触媒の熱処理工程で消失した OH 基や、COOH 基、CHO 基、CO 基などの表面官能基を炭素粒子表面に生成させることができる。かくして、触媒層塗料に用いられる水やアルコール、その他の有機溶媒との親和力を高め、炭素粒子の凝集力を低減して、分散工程後の再凝集を抑制することができる。

上記のようにして調製された触媒層塗料から触媒層を形成するには、前記のとおり、高分子電解質膜またはガス拡散層に直接触媒層塗料を塗工する方法と、転写フィルム上に触媒層塗料を塗工して触媒層を形成し、これを高分子電解質膜に転写する方法がある。前記のように触媒層を形

成する際、触媒層塗料と高分子電解質膜などとの親和性が良くなければ、塗料が弾かれてしまい、均一な塗工が困難になる。転写フィルム上に触媒層を形成した後に、これを高分子電解質膜に転写する場合、塗料の塗工性のみならず、高分子電解質膜への触媒層の転写性も良くなければならない。

本発明では、触媒を担持した炭素粒子、高分子電解質および分散媒からなる触媒層塗料中の分散媒の表面張力を、これを塗工する高分子電解質膜、ガス拡散層または転写シートの臨界表面張力よりも小さくする。触媒層を転写シート上に形成し、それを高分子電解質膜に転写する場合は、転写シート上に形成された触媒層の臨界表面張力が、高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さいのが望ましい。転写シートの臨界表面張力は、 $20 \sim 45 \text{ dyne/cm}$ であることが望ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートおよびポリカーボネートよりなる群から選ばれたものが望ましい。

固体表面の濡れ性は、固体と液体の表面張力の関係で決まると考えられている。具体的には、液体の表面張力 ( $\gamma_L$ ) が、固体の臨界表面張力 ( $\gamma_c$ ) よりも小さい場合 ( $\gamma_L < \gamma_c$  の場合)、固体表面が液体で濡れやすくなる。逆に、 $\gamma_c < \gamma_L$  の場合、固体表面が液体を弾く現象がみられる。高分子電解質膜または転写シートの濡れ性を好適な範囲に制御することにより、触媒層塗料の塗工性を向上させ、触媒層の転写を容易に行える。

高分子電解質膜に触媒層塗料を塗工する場合、高分子電解質膜の臨界表面張力は、塗料中の分散媒の表面張力の 1.2 倍以上であることが好ましい。転写シートに塗料を塗工して触媒層を形成し、これを高分子電解質膜に転写する場合、触媒層の転写は、転写シートの臨界表面張力が低い方が容易になる。しかし、塗料の塗工性がよくなるからといって、

転写シートの臨界表面張力が高い程よいというわけではない。従って、転写シートの臨界表面張力は、塗料中の分散媒の表面張力の1.1倍以上であることが好ましい。

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例 1

まず、比表面積が  $68 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量が  $175 \text{ ml}/100 \text{ g}$  である第1の炭素粒子アセチレンブラック（電気化学工業（株）製デニカブラック）に、白金触媒を40%の重量比で担持させた。この触媒粒子を酢酸ブチルに分散させて分散液を得た。この分散液と、高分子電解質のアルコール分散液（旭硝子（株）製の商品名“9% FSS 溶液”）とを重量比1:1.15の割合で混合し、高分子電解質のコロイドを生成させるとともに、前記コロイドを前記炭素粒子に吸着させた混合液を得た。

一方、比表面積が  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量が  $360 \text{ ml}/100 \text{ g}$  である第2の炭素粒子ケッチェンブラック（ケッチェンブラックインターナショナル社製ケッチェンブラック EC）に、白金触媒を50%の重量比で担持させた。この触媒粒子を、高分子電解質のアルコール分散液（旭硝子（株）製の商品名“9% FSS 溶液”）に分散させて分散液を得た。このとき、触媒粒子の発火防止のために、事前に水を加え、触媒粒子を濡らした方がよい。

上記の混合液と分散液を重量比1:2の割合で混合して触媒層塗料を得た。

次に、触媒層塗料をガス拡散層カーボンペーパー（東レ（株）製カーボンペーパー TGP H-060）の一方の面に Pt 量が  $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$  の割合となるように塗布して電極を作製した。こうして得た一对の電極で

その触媒層を内側にして高分子電解質膜（デュボン社製ナフィオン 112 膜）を挟み、温度 150℃、圧力 4 MPa / cm<sup>2</sup> で加圧して三者を一体に接合し、膜－電極接合体を得た。この膜－電極接合体を用いて電池 A を組み立てた。

## 実施例 2

実施例 1 と同じ触媒層塗料を高分子電解質膜（デュボン社製ナフィオン 112 膜）の両面に塗布して膜－触媒層接合体を形成した。次いで、この膜－触媒層接合体の両面にガス拡散層カーボンペーパー（東レ（株）製カーボンペーパー T G P H - 0 6 0）を温度 150℃、圧力 4 MPa / cm<sup>2</sup> で加圧して一体に接合して膜－電極接合体を形成した他は実施例 1 と同様にして電池 B を組み立てた。

## 実施例 3

実施例 1 と同じ触媒層塗料をポリプロピレンからなる転写フィルムの表面に塗布して触媒層を形成した。この触媒層を高分子電解質膜（ジャパンゴアテックス社製ゴアセレクト膜）の両面にそれぞれ温度 130℃、圧力 2 MPa / cm<sup>2</sup> で転写して膜－触媒層接合体を形成した。この膜－触媒層接合体の触媒層にそれぞれガス拡散層カーボンペーパー（東レ（株）製カーボンペーパー T G P H - 0 6 0）を加圧により一体に接合した。こうして膜－電極接合体を形成し、電池 C を組み立てた。

## 実施例 4

第 2 の炭素粒子として比表面積が 1270 m<sup>2</sup> / g、D B P 吸油量が 495 ml / 100 g のケッチェンブラック（ケッチェンブラックインターナショナル社製ケッチェンブラック E C 6 0 0 J D）を用いた他は



実施例 1 と同様にして膜－電極接合体を形成し、電池 D を組み立てた。

#### 実施例 5

第 1 の炭素粒子に比表面積が  $254 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量が  $174 \text{ ml}/100 \text{ g}$  の炭素粒子（キャボット社製バルカン XC-72）を用いた他は実施例 1 と同様にして膜－電極接合体を形成し、電池 E を組み立てた。

#### 比較例 1

実施例 1 の第 1 の炭素粒子を含む混合液のみで触媒層塗料を調製した他は実施例 1 と同様にして膜－電極接合体を形成し、電池 X を組み立てた。

#### 比較例 2

実施例 1 の第 2 の炭素粒子を含む分散液のみで触媒層塗料を調製した他は実施例 1 と同様にして膜－電極接合体を形成し、電池 Y を組み立てた。

以上の実施例 1～5 の電池 A～E および比較例の電池 X、Y について電流－電圧特性を評価した。各電池は、図 2 に示すように、高分子電解質膜 11、その一方の面に接合された燃料極 9、および電解質膜 11 の他方の面に接合された空気極 10 からなる膜－電極接合体からなる。燃料極には  $70^\circ\text{C}$  の露点となるように加湿・加温した水素ガスを、酸化剤極には  $60^\circ\text{C}$  の露点となるように加湿・加温した空気をそれぞれ供給した。そして、電池温度を  $75^\circ\text{C}$  に保持し、水素利用率 70%、空気利用率 40% で稼働させた。

図 9 に、各電池の電流－電圧特性をそれぞれ示した。本発明による電池 A～E は、電流密度  $700 \text{ mA/cm}^2$  において、それぞれ電池電圧  $0.645 \text{ V}$ 、 $0.707 \text{ V}$ 、 $0.668 \text{ V}$ 、 $0.698 \text{ V}$ 、 $0.654 \text{ V}$  を示した。

一方、比較例の電池 X および Y は、電流密度  $700 \text{ mA/cm}^2$  において、それぞれ電池電圧  $0.347 \text{ V}$ 、 $0.284 \text{ V}$  を示した。

上記各電池の分極試験の結果より、本発明による電池は、いずれも比較例の電池よりも高い特性を示すことがわかった。

上記のように、高分子電解質のコロイド粒子を第 1 の炭素粒子（比表面積  $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ ）に吸着させ、コロイド粒子にしていない高分子電解質を第 2 の炭素粒子（比表面積  $400 \sim 1300 \text{ m}^2/\text{g}$ ）に吸着させることにより、反応活性面積の大きい高性能な電極が実現された。

図 10 に、各電池の燃料極に、上記の水素の代わりに、液体燃料の代表例として  $2 \text{ mol/l}$  のメタノール水溶液を温度  $60^\circ\text{C}$  で供給した場合の直接型メタノール燃料電池としての電圧－電流特性をそれぞれ示した。本発明による電池 A～E は、電流密度  $200 \text{ mA/cm}^2$  において、それぞれ電池電圧  $0.595 \text{ V}$ 、 $0.644 \text{ V}$ 、 $0.608 \text{ V}$ 、 $0.631 \text{ V}$ 、 $0.574 \text{ V}$  を示した。一方、比較例の電池 X および Y は、電流密度  $200 \text{ mA/cm}^2$  において、それぞれ電池電圧  $0.289 \text{ V}$ 、 $0.334 \text{ V}$  を示した。

上記各電池の分極試験の結果より、本発明による電池は、いずれも直接型メタノール燃料電池としても、比較例の電池よりも高い特性を示すことがわかった。

上記の実施例では、高分子電解質の添加量は、両極とも見かけ電極面積当たり  $1.0 \text{ mg/cm}^2$  としたが、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mg/cm}^2$  の範囲では同等の特性が得られた。また、白金の添加量は、同じく電極面積当

たりの重量で  $0.3 \text{ mg/cm}^2$  とした。

#### 実施例 6

まず、比表面積が  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量が  $360 \text{ ml}/100 \text{ g}$  である炭素粒子ケッチェンブラック（ケッチェンブラックインターナショナル社製ケッチェンブラック EC）に、白金触媒を 50% の重量比で担持させた。次に、高分子電解質のアルコール分散液（旭硝子（株）製の商品名“9% FSS 溶液”）をエタノールで希釈して高分子電解質の濃度を 0.1 重量% にした。この希釈液に、その 2.90 重量倍の酢酸ブチルを混合した。このときの混合溶媒の誘電率の平均が 10 となるようにした。この混合溶媒中の高分子電解質のコロイドの平均粒子径を光散乱光度計（大塚電子（株）製ダイナミック光散乱光度計 DLS-700）で測定すると  $32 \text{ nm}$  であった。

次に、この混合液に、上記の触媒担持炭素粒子を分散、混合し、前記高分子電解質のコロイドを前記炭素粒子に吸着させた。

一方、比表面積が  $68 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量が  $175 \text{ ml}/100 \text{ g}$  である炭素粒子アセチレンブラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）に、白金触媒を 40% の重量比で担持させた。この触媒担持炭素粒子を、高分子電解質のアルコール分散液（旭硝子（株）製の商品名“9% FSS 溶液”）に分散させた。このとき、触媒粒子の発火防止のために、事前に水を加え、触媒粒子を濡らした方がよい。

上記の高分子電解質のコロイドを吸着した炭素粒子を含む混合液と前記の分散液とを重量比 1 : 2 の割合で混合して触媒層塗料を得た。この触媒層塗料を高分子電解質膜（デュポン社製ナフィオン 112 膜）の両面に塗布して膜-触媒層接合体を形成した。次いで、この膜-触媒層接合体の両面にガス拡散層カーボンペーパー（東レ（株）製カーボンペーパー

T G P H - 0 6 0) を温度 1 5 0 ℃、圧力 4 M P a / c m<sup>2</sup> で加圧して一体に接合して膜－電極接合体を形成した。この膜－電極接合体を用いた他は実施例 1 と同様にして電池 P を組み立てた。

この電池 P に実施例 1 と同様の条件で水素および酸素を供給して電流－電圧特性を測定した。その結果、電流密度 7 0 0 m A / c m<sup>2</sup> において電池電圧 0 . 7 3 5 V を示した。また、直接型メタノール燃料電池としての電流密度 2 0 0 m A / c m<sup>2</sup> における電池電圧は 0 . 6 9 0 V を示した。

上記のように、高分子電解質を分散した第 1 の溶媒に、第 1 の溶媒とは異なる誘電率を有する第 2 の溶媒を混合して高分子電解質のコロイドを作成する際に、第 1 の溶媒中の高分子電解質の濃度および混合された溶媒の誘電率を調製して、高分子電解質のコロイドの粒径をさらに小さくし、しかもより比表面積の大きい ( 4 0 0 ~ 1 6 0 0 m<sup>2</sup> / g ) 炭素粒子に吸着させることにより、反応活性面積の大きい高性能の電極が実現された。

#### 実施例 7

本実施例では、炭素粒子に吸着させる高分子電解質の粒径を調製する例を説明する。

まず、高分子電解質の分散液として、高分子電解質の濃度 9 重量 % のエタノール分散液 ( 旭硝子 ( 株 ) 製 : フレミオン ) またはこれをエタノールで希釈したものを準備した。この分散液に、これとは誘電率の異なる第 2 の溶媒を混合した。この混合液中における高分子電解質の平均粒子径を光散乱光度計 ( 大塚電子 ( 株 ) 製ダイナミック光散乱光度計 D L S - 7 0 0 ) を用いて測定した。最初のエタノール分散液中の高分子電解質の濃度、その分散液に加えた第 2 の溶媒、得られた混合溶媒の

誘電率、および混合溶媒中に生成した高分子電解質粒子の平均粒子径をまとめて表 1 に示す。第 2 の溶媒の量は、エタノールに対する重量比で表した。

表 1

No.	高分子電解質の エタノール分散液の 濃度 (wt %)	加えた第 2 の溶媒 (エタノールに対する 重量比)	混合溶媒 の誘電率	高分子電解質 の平均粒子径 (nm)
1	0.1	酢酸ブチル (2.90)	10	32
2	5	酢酸ブチル (2.76)	10	200
3	0.1	水 (4.50)	70	30
4	5	水 (4.30)	70	195
5	9	—	24.5	300
6	9	酢酸ブチル (2.65)	10	250
7	9	水 (4.15)	70	250

表 1 から明らかなように、第 2 の溶媒を加える前の高分子電解質の濃度、および第 2 の溶媒を調製することにより、高分子電解質の粒子径を調製できることがわかる。こうして調製された分散液を用いることにより、所望の粒子径の高分子電解質を炭素粒子に吸着させることができる。

#### 実施例 8

本実施例では、触媒層塗料の調製過程において、塗料中の触媒を担持した炭素粒子の粒度分布を調製する分散方法、および分散された炭素粒子のメジアン径とその塗料から形成される触媒層の光沢度の関係について説明する。

以下の各種の方法で炭素粒子のメジアン径を調製した塗料を作成し、これを転写シート上に塗工して触媒層を形成し、その光沢度を測定した。

1) 比表面積が  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が  $360 \text{ ml}/100 \text{ g}$  である炭素粒子（ケッチェンブラック・インターナショナル社製ファースブラック、商品名“ケッチェンブラックEC”）に、白金触媒を50%の重量比で担持させた。この触媒粒子10gに、水35gおよび水素イオン伝導性高分子電解質のアルコール分散液（旭硝子（株）製、商品名“9%FFS”）59gを混合し、これをビーズミル分散機（独国、GETZMANN社製：Dispermat SL-C12Z）を用いて分散処理し、塗料-1を作成した。この塗料-1を、ポリプロピレンフィルム（東レ（株）製：トレファン50-2500）上に、コンマコータを用いて塗工し、乾燥して触媒層を作成した。

2) 上記1)のビーズミル分散機の代わりに、スターラと超音波ホモジナイザー（日本精機製：US600T）を用いた以外は、同様にして塗料-2を作成し、これを塗工して触媒層を作成した。

3) 白金とルテニウムを水素中、 $800^\circ\text{C}$ で30分間合金化処理をした。この合金を炭素粒子に50%の重量比で担持させた。この合金触媒を用いた他は上記1)と同様にして塗料-3を作成し、これを塗工して触媒層を作成した。

4) 上記2)の白金触媒の代わりに、3)と同じ白金-ルテニウム合金触媒を用いた他は上記2)と同様にして塗料4)を作成し、これを塗工して触媒層を作成した。

5) 上記3)の合金を担持した炭素粒子を親水処理し、その後に高分子電解質の分散液および水と混合した。この親水処理をした他は上記1)

と同様にして塗料－５を作成し、これを塗工して触媒層を作成した。親水処理は次のようにして実施した。まず、合金を担持した炭素粒子１０ｇを過酸化水素水中に浸漬し、ゆるやかに３０分間攪拌した。次いで、前記炭素粒子を濾過し、蒸留水で洗浄した後、室温で乾燥させ、粉碎器で十分細かく粉碎した。炭素粒子に加える酸化剤の量は、炭素粒子の１０～２０倍が適当であった。

６）上記３）の合金を担持した炭素粒子を親水処理し、その後に高分子電解質の分散液および水と混合した。この親水処理をした他は上記２）と同様にして塗料－６を作成し、これを塗工して触媒層を作成した。

７）ビーズミル分散機による分散処理の代わりに、スターラによる攪拌を行った他は上記１）と同様にして塗料－７を作成し、これを塗工して触媒層を作成した。

８）ビーズミル分散機による分散処理の代わりに、スターラによる攪拌を行った他は上記３）と同様にして塗料－８を作成し、これを塗工して触媒層を作成した。

上記の各塗料を、塗料の分散媒と同じ組成の水－エタノール混合溶媒中に分散させ、粒度分布測定機（日機装（株）製、MICROTRAC－HRA）を用いて、触媒担持炭素粒子の粒径を測定した。また、ポリプロピレンフィルム上に形成された各触媒層の光沢度を光沢度計（日本電色工業（株）製PG－１M）を用いてJIS－Z 8741評価法により測定した。これらの結果を表２に示す。

表 2

塗料	触媒担持炭素粒子 のメジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	触媒層の $85^\circ$ 光沢度 (%)
1	0.15~0.73	73~91
2	1.8~2.6	22~30
3	10.1~12.3	1~8
4	6.8~7.4	5~13
5	0.2~1.3	54~87
6	1.1~1.8	21~38
7	9.8~13.7	1~10
8	10.6~11.2	1~9

スターラのみの攪拌を行った塗料-7の白金担持炭素粒子が9.8~13.7  $\mu\text{m}$ のメジアン径を示したのに対して、超音波ホモジナイザーによる分散を行った塗料-2では炭素粒子が1.8~2.6  $\mu\text{m}$ に分散され、ビーズミルによる攪拌を行った塗料-1では、さらに0.15~0.73  $\mu\text{m}$ のサブミクロンレベルの分散効果が得られた。

しかし、白金-ルテニウム合金触媒を用いた塗料は、スターラのみの攪拌を行った塗料-8では炭素粒子が10.6~11.2  $\mu\text{m}$ のメジアン径を示したのに対して、超音波ホモジナイザーによる分散を行った塗料-4では6.8~7.4  $\mu\text{m}$ となり、白金触媒を用いたもののほどの効果が得られなかった。また、ビーズミルによる攪拌を行った合金触媒塗料-3では10.1~12.3  $\mu\text{m}$ となり、逆に凝集してしまう結果となった。この合金触媒塗料-3をよく観察すると、粒子表面にはサブミクロンレベルの微粒子が観察されており、一旦サブミクロンレベルに粉碎された粒子が再凝集を起こしているものと思われる。

次に、親水処理を行った合金触媒を超音波ホモジナイザーにより分散した塗料-6では1.1~1.8  $\mu\text{m}$ となった。さらに、同じく親水処



理した合金触媒をビーズミル分散した塗料－５では $0.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$ となった。いずれの結果も親水処理した触媒粒子のメジアン径が小さくなったことから、合金触媒を親水処理することにより、再凝集が抑制されたと思われる。

ホモジナイザー分散を行った塗料－２から形成された白金触媒層は、 $22 \sim 30\%$ の光沢度を示したのに比較して、ビーズミル分散を行った塗料－１から形成された白金触媒層は、 $73 \sim 91\%$ であった。超音波ホモジナイザーよりビーズミルの方が分散効果が高く、高い光沢度が得られたと思われる。ただし、再凝集が確認された塗料－３および塗料－４を使用した合金触媒層は、光沢度がそれぞれ $1 \sim 8\%$ および $5 \sim 13\%$ と小さくなった。これは、再凝集により合金触媒粒子が拡大し、触媒層の塗工表面が粗くなり、光が散乱した結果と考えられる。親水処理を行った合金触媒を超音波ホモジナイザーで分散した塗料－６から形成した合金触媒層の光沢度は $21 \sim 38\%$ を示し、ビーズミル分散を行った塗料－５による合金触媒層は $54 \sim 87\%$ の値を示した。親水処理により、塗料中の粒子が小さくなったため、光沢度が増加した。なかでも、ビーズミルの効果が大きく、高い光沢度が得られ、非常に緻密で平滑な塗膜が得られた。

以上では、ポリプロピレンフィルム上に塗工した触媒層について説明したが、高分子電解質膜上に塗工した場合や、高分子電解質膜上に転写して形成した触媒層においても同様の結果が得られる。

次に、上記の塗料－１ないし６をカーボンペーパーに触媒金属量が $0.3 \text{ mg/cm}^2$ となるように塗布して形成した一对の電極を用いた他は実施例１と同様にして空気－水素燃料電池を組み立てた。これらの電池の電流－電圧特性の比較を図１１に示す。また、上記と同様の直接型メタノール燃料電池としての電流－電圧特性を図１２に示す。

これらの図から明らかなように、触媒のメジアン径が小さく、表面光沢度の高い触媒層を与える塗料－１、２、５および６を用いた電池－１、２、５および６の放電特性は、高い値を示した。中でも、触媒がサブミクロンレベルのメジアン径 $0.15 \sim 0.73 \mu\text{m}$ を示し、触媒層の光沢度が $73 \sim 91\%$ であった電池－１の特性は最も高く、次いで、触媒が $1 \mu\text{m}$ レベルのメジアン径 $0.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$ を示し、触媒層の光沢度が $54 \sim 87\%$ であった電池－５の特性がよい結果を示した。次に、ビーズミル分散は行わなかったが、超音波分散により、触媒のメジアン径が $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲で、触媒層の光沢度が $21 \sim 38\%$ であった電池－６および２が良好な特性を示した。

以上のように、触媒のメジアン径と触媒層の光沢度の電池特性への影響は大きく、インクの分散性がよく、緻密で平滑な光沢度の高い触媒層を実現することによって高い電池特性が得られる。図１１および図１２には、１種の炭素粒子のみを用いたが、本発明に従って、２種以上の炭素粒子を用いれば、よりよい性能が得られることは明らかである。

#### 産業上の利用の可能性

以上のように本発明によれば、燃料もしくは酸化剤ガスの供給路となる炭素粒子の空孔が形成するガスチャネルと、含水した固体高分子電解質が形成するプロトンチャネルと、炭素粒子相互が接続して形成する電子チャネルの３つのチャネルが電極の触媒層内部の極近傍に形成され、反応面積が増大する。したがって、水素及び酸素ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達がスムーズかつ広範囲に行われ、より高い放電性能を発揮する固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 水素イオン伝導性高分子電解質膜、並びに前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む触媒層および前記触媒層に接触したガス拡散層を有する一対の電極を具備し、少なくとも一方の電極の触媒層が、貴金属触媒を担持した炭素粒子を含み、前記炭素粒子が相互に異なる分散状態の水素イオン伝導性高分子電解質を吸着した少なくとも2種の炭素粒子から構成された高分子電解質型燃料電池。
2. 前記少なくとも2種の炭素粒子が、比表面積またはDBP吸油量が相互に異なる請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
3. 前記水素イオン伝導性高分子電解質の粒径が、光散乱光度計で測定した値で30～200nmである請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
4. 前記少なくとも2種の炭素粒子が、比表面積30～400m<sup>2</sup>/gの第1の炭素粒子および比表面積400～1600m<sup>2</sup>/gの第2の炭素粒子を含み、第1および第2の炭素粒子に吸着された水素イオン伝導性高分子電解質の粒径が、光散乱光度計で測定した値で、それぞれ30～200nmおよび200～500nmである請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
5. 少なくとも一方の電極の触媒層の表面の85°光沢度が、JIS-Z8741評価法で20%以上である請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
6. (i) 高分子電解質を分散した第1の分散液中において触媒を担持した第1の炭素粒子に前記高分子電解質を吸着させる工程、  
(ii) 高分子電解質を分散した第2の分散液中において触媒を担持した第2の炭素粒子に前記高分子電解質を吸着させる工程、

(iii) 第1および第2の分散液を混合して触媒層塗料を調製する工程、および (iv) 前記触媒層塗料から触媒層を形成する工程を有し、

(v) 第1および第2の分散液の少なくとも一方において、前記炭素粒子に高分子電解質を吸着させるに先だって前記高分子電解質を分散した第1の溶媒に、これとは異なる誘電率をもつ第2の溶媒を混合して前記高分子電解質の粒径を調製する工程を有することを特徴とする高分子電解質型燃料電池の製造方法。

7. 第1の分散液の溶媒がアルコールと水酸基を持たない第2の溶媒との混合物であり、前記高分子電解質の粒径を調製する工程が高分子電解質のアルコール分散と、第1の炭素粒子を分散した前記第2の溶媒とを混合することからなる請求の範囲第6項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

8. 前記 (iv) の工程が、前記触媒層塗料をガス拡散層の一方の面に塗布して触媒層を形成し、これにより電極を作製する工程であり、さらに得られた電極を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に加圧により接合して一体化する工程を有する請求の範囲第6項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

9. 前記 (iv) の工程が、前記触媒層塗料を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に塗布して触媒層を形成し、これにより膜-触媒層接合体を形成する工程であり、さらに前記膜-触媒層接合体の触媒層側にガス拡散層を加圧により接合して一体化する工程を有する請求の範囲第6項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

10. 前記 (iv) の工程が、前記触媒層塗料を転写フィルムに塗布して触媒層を形成する工程と、前記触媒層を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に転写して膜-触媒層接合体を形成する工程であり、さらに前記膜-触媒層接合体の触媒層側にガス拡散層を加圧により接合して一体化

する工程を有する請求の範囲第 6 項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

1 1. 前記触媒層塗料中の触媒担持炭素粒子の粒度分布をメジアン径 0.1 ~ 3  $\mu\text{m}$  の範囲に分散させる工程を有する請求の範囲第 6 項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

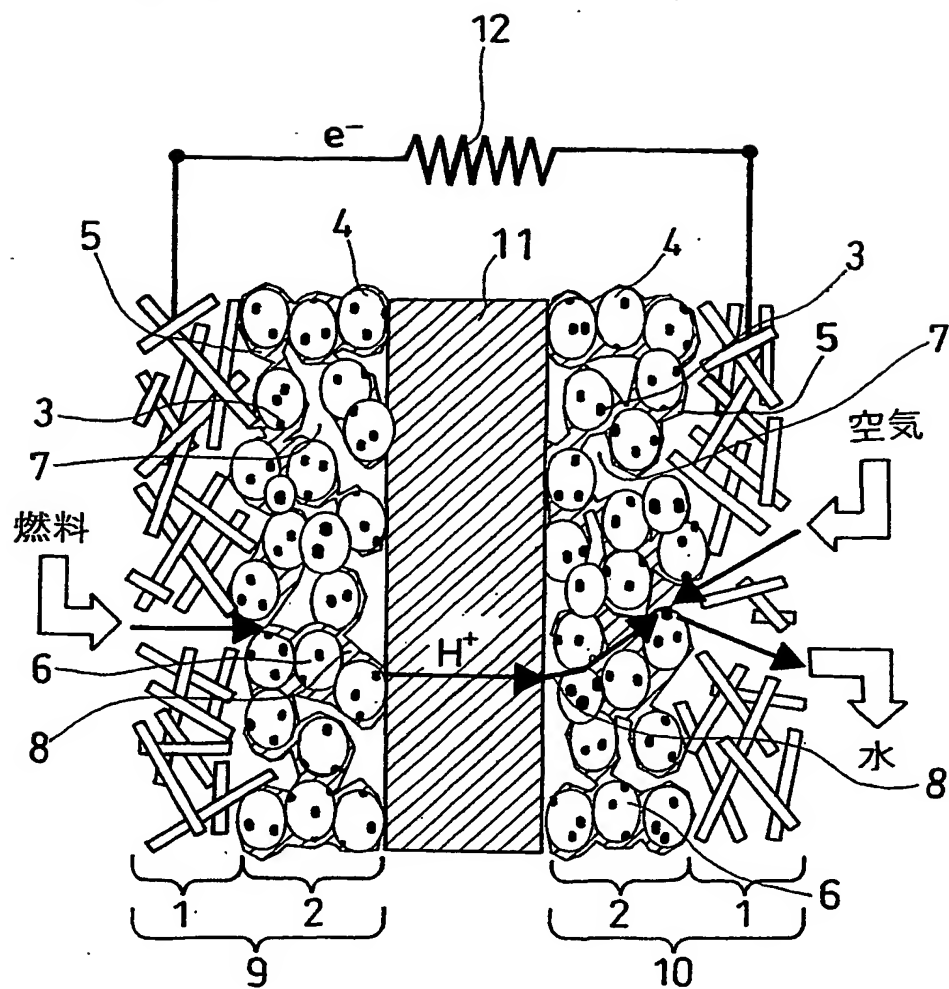
1 2. 触媒を担持した炭素粒子を前記高分子電解質を吸着させる前に親水処理する工程を有する請求の範囲第 6 項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

1 3. 前記触媒層塗料の分散媒の表面張力が、前記高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さい請求の範囲第 9 項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

1 4. 前記触媒層塗料の分散媒の表面張力が、前記転写フィルムの臨界表面張力より小さい請求の範囲第 10 項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

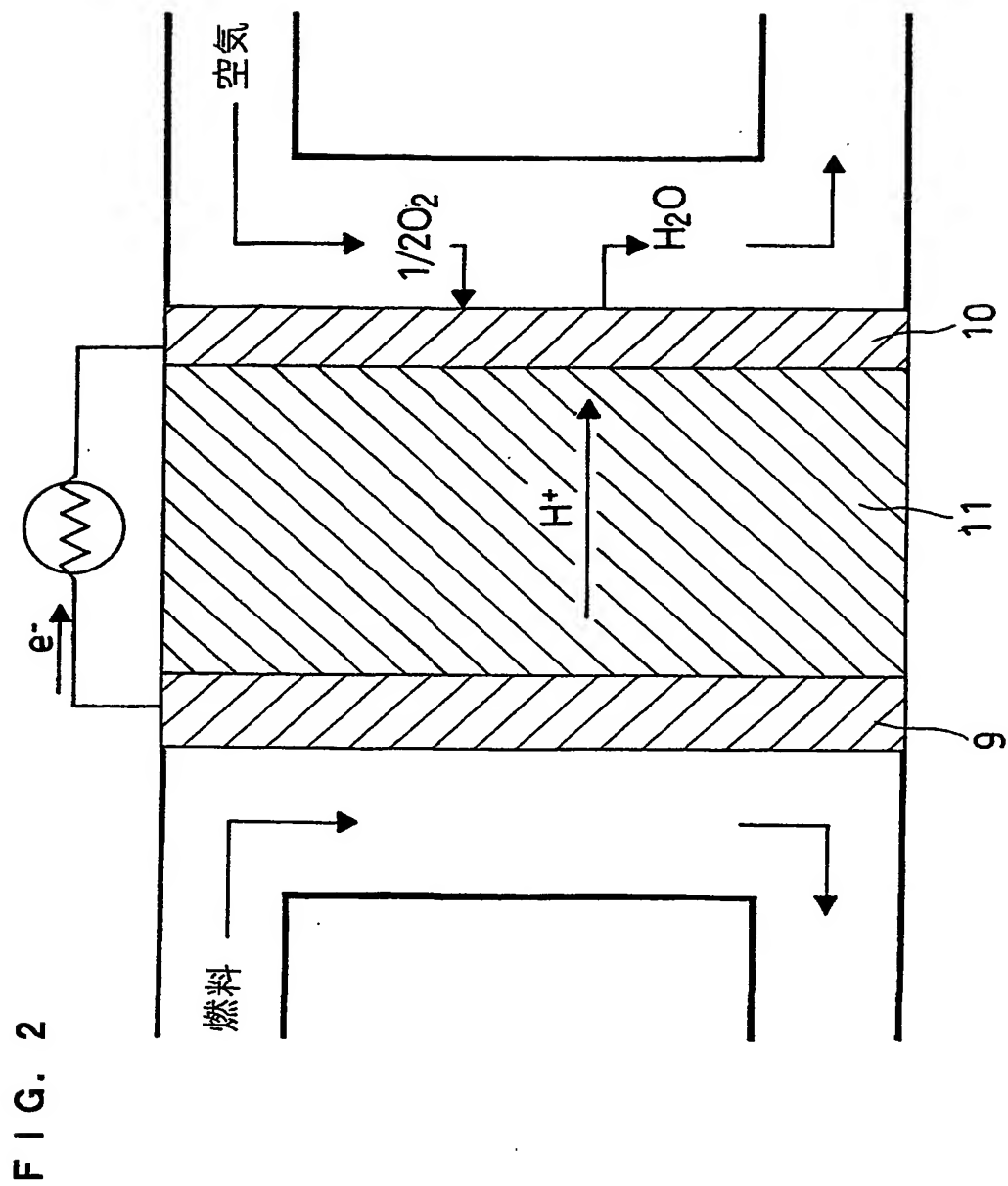
FIG. 1





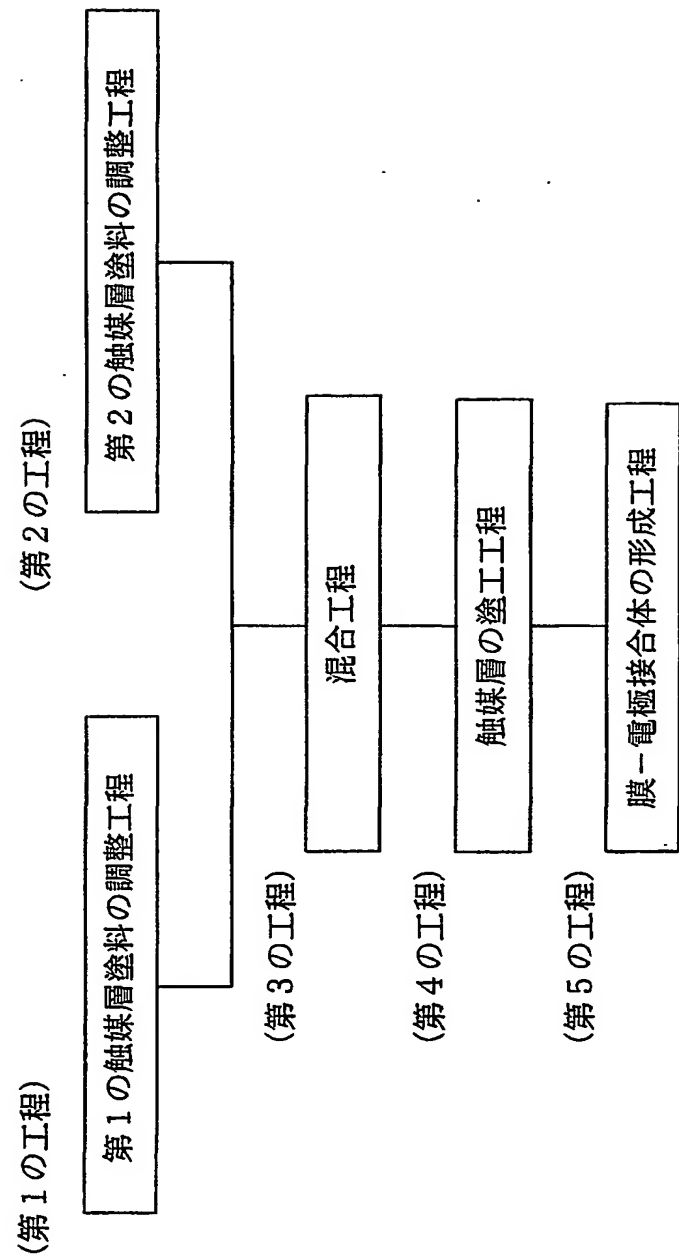
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIG. 3

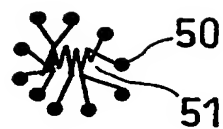


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4/11

FIG. 4

(a)



(b)

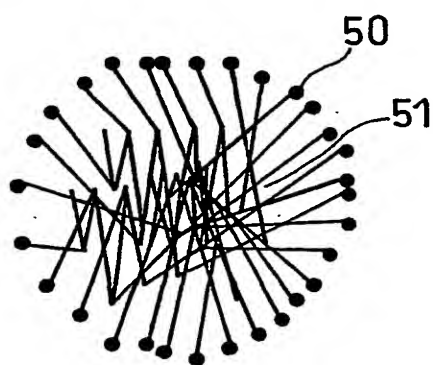
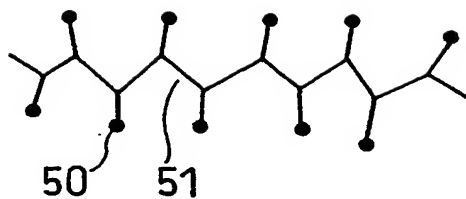


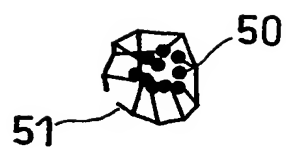
FIG. 5



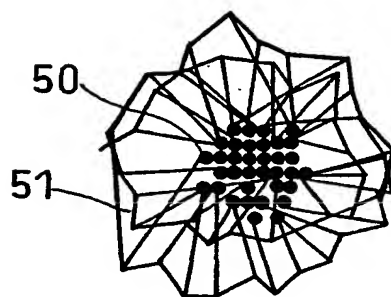
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIG. 6

(a)



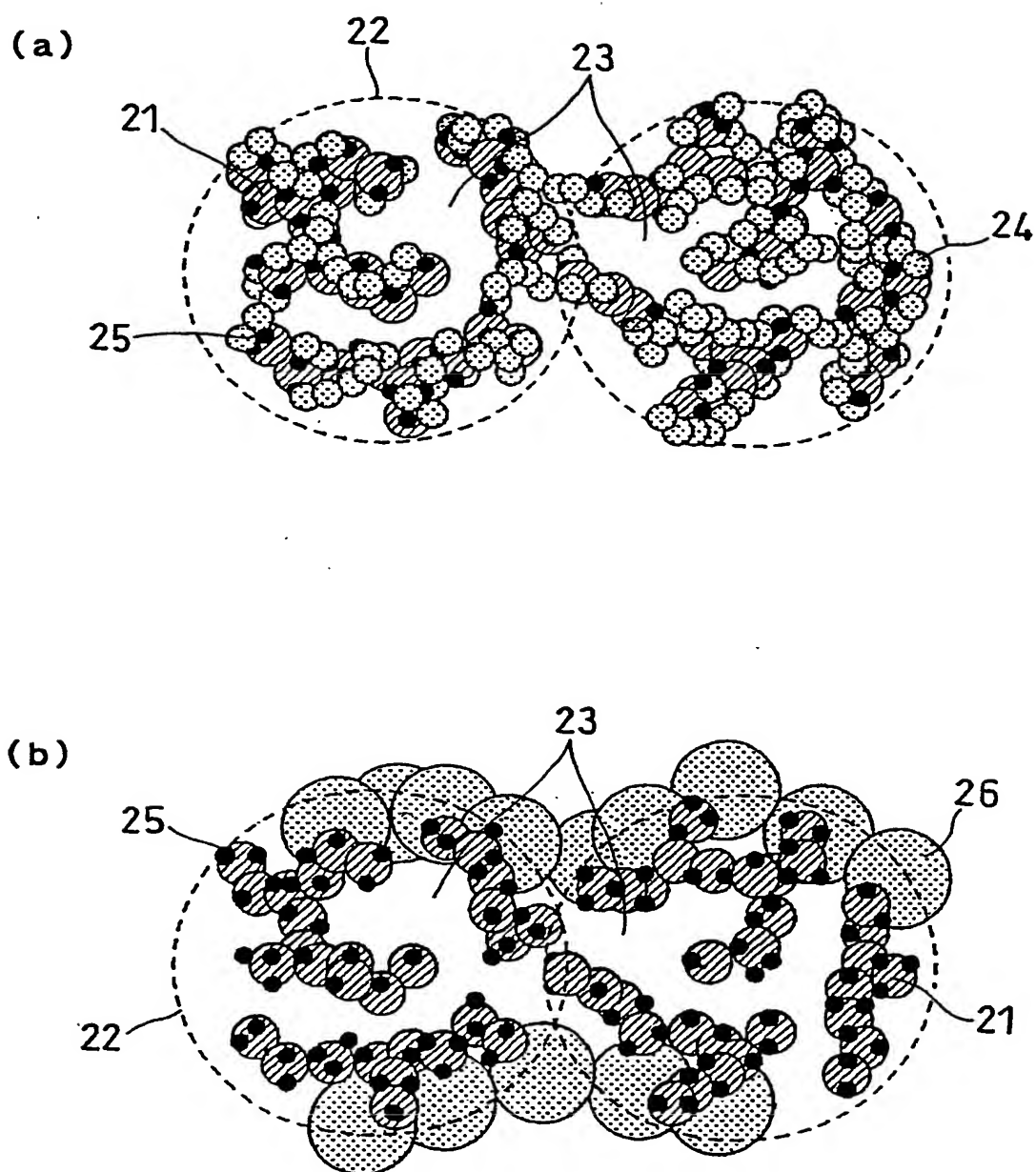
(b)



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

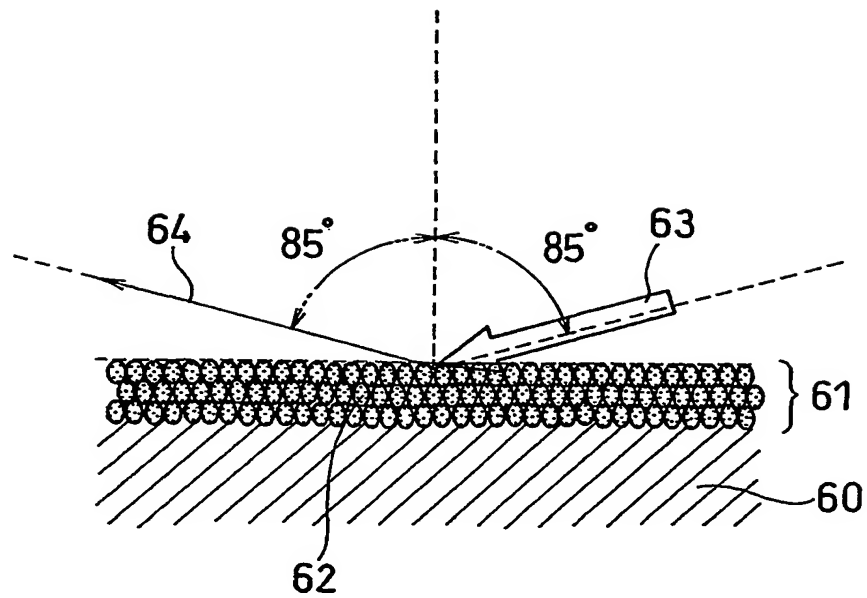


FIG. 7

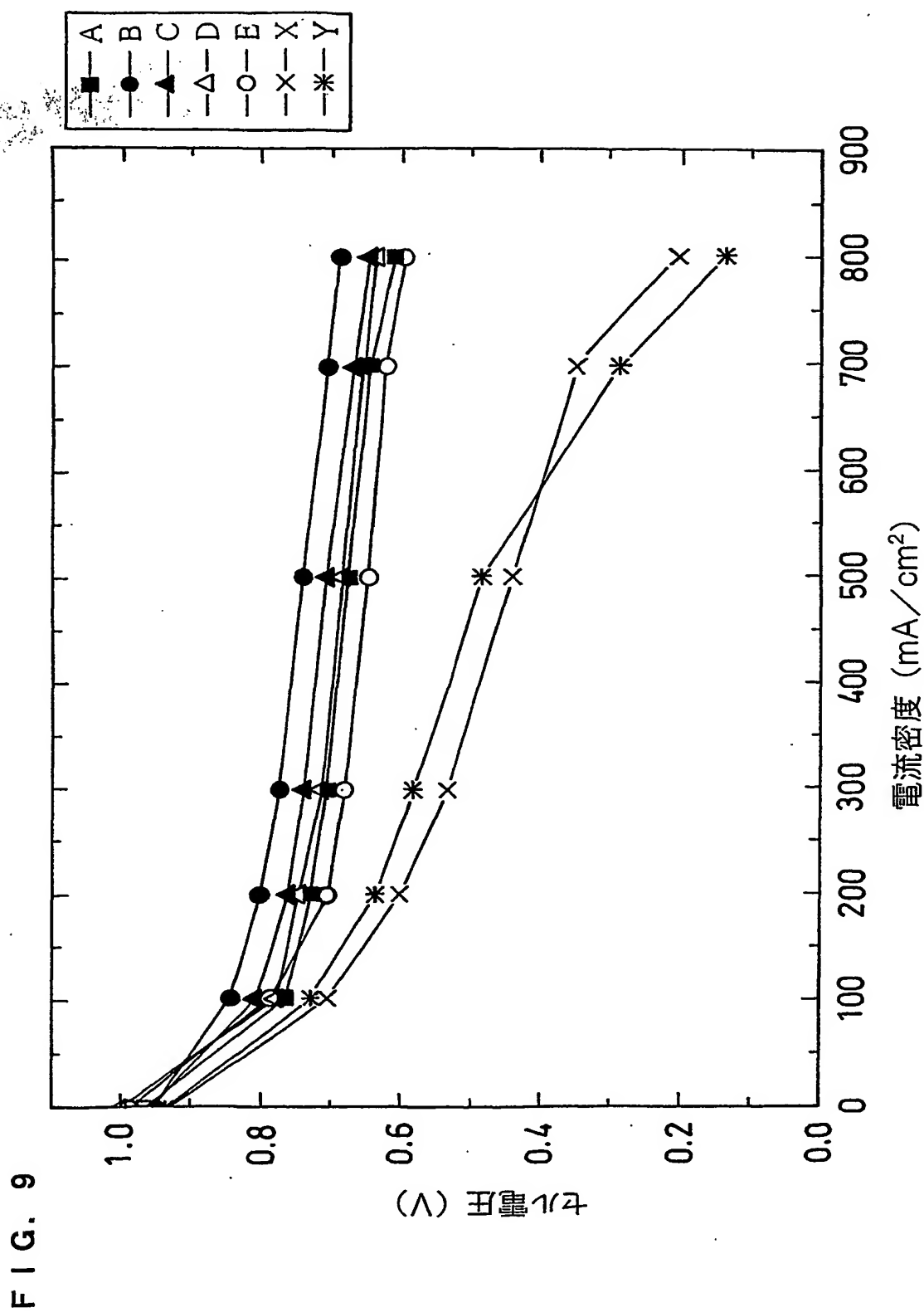


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIG. 8

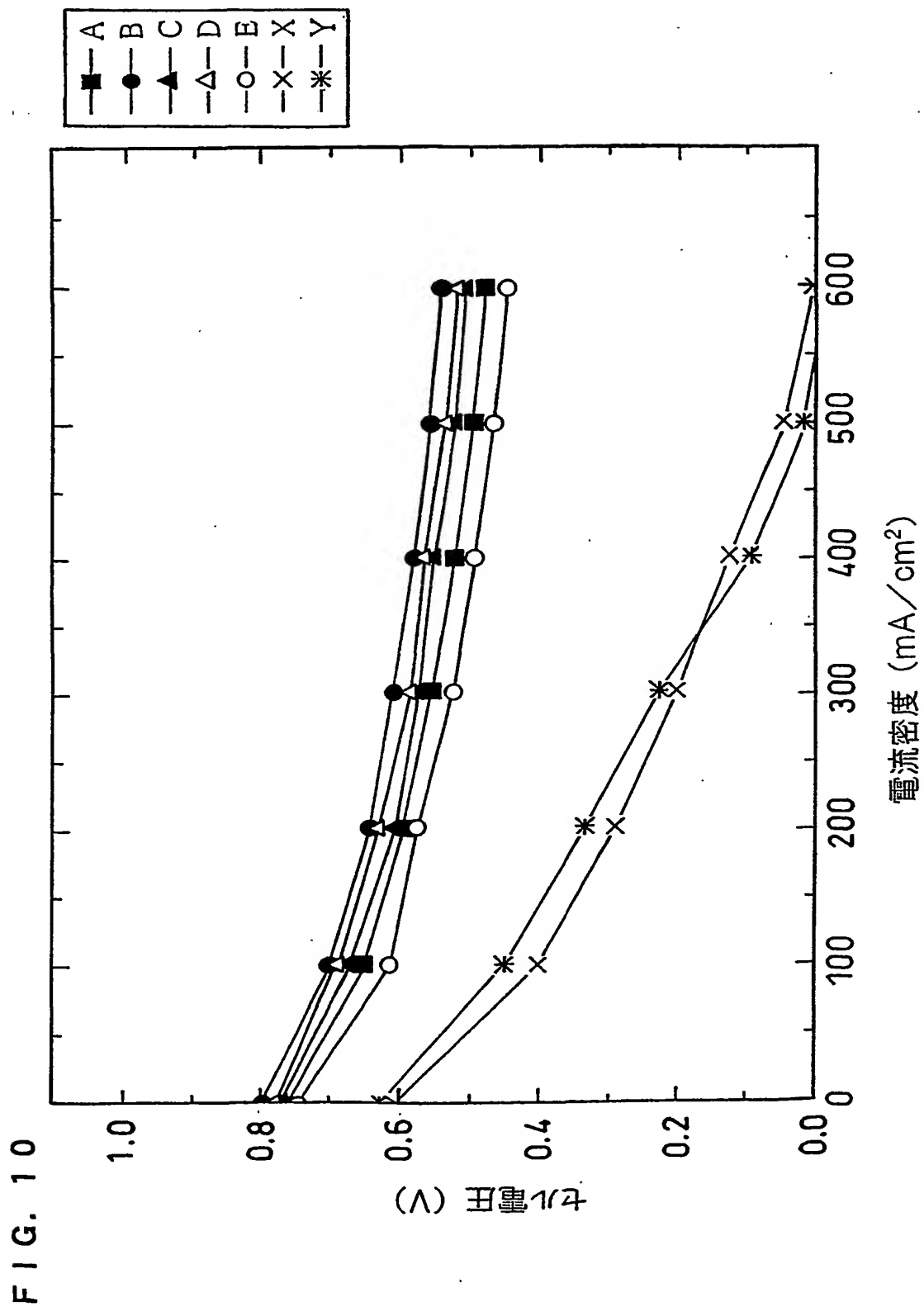


**THIS PAGE BLANK (USPT)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

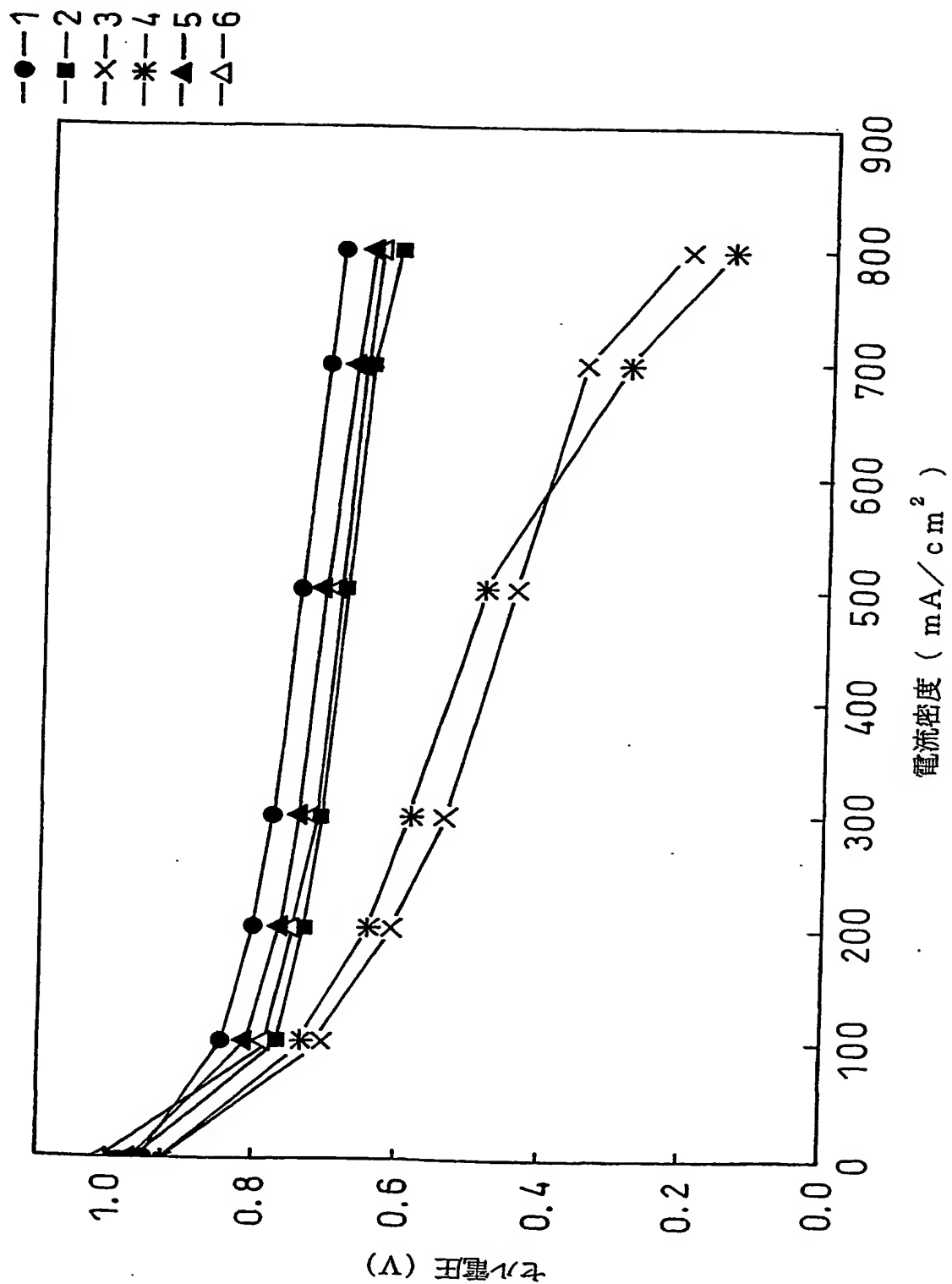
9/11



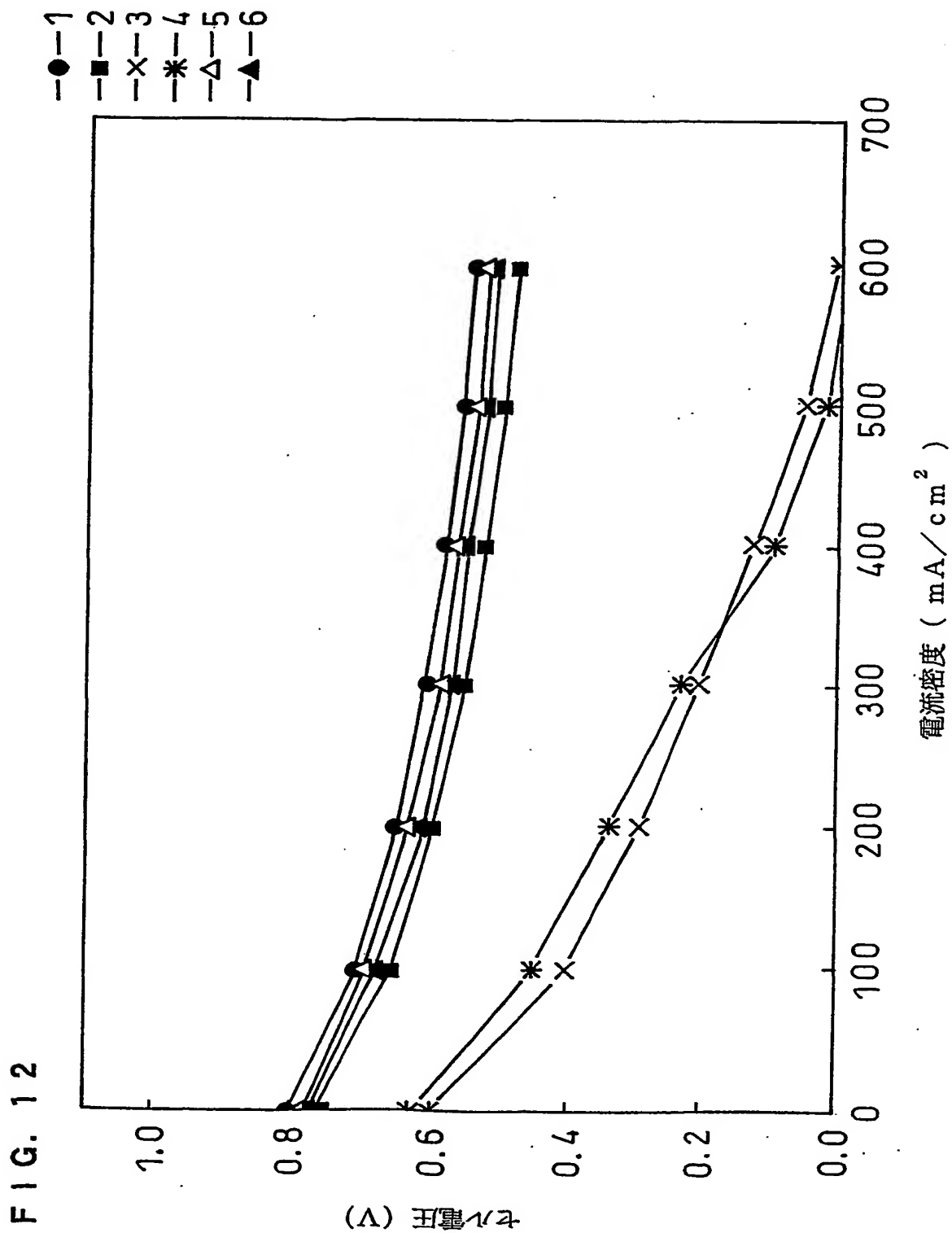
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



FIG. 11



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/90, H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/86-4/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5766788 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 16 June, 1998 (16.06.98), Claims; column 2, line 9 to column 4, line 46 & JP 8-227716 A Claims; page 2, right column, line 33 to page 3, right column, line 23	1-3, 5 4, 6-14
X A	JP 8-162123 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 21 June, 1996 (21.06.96), Claims; page 2, right column, line 49 to page 3, right column, line 23 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-14
X A	JP 10-189004 A (Tokyo Gas K.K.), 21 July, 1998 (21.07.98), Claims; page 5, right column, line 49 to page 6, left column, line 44 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&amp;" document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search  
30 October, 2001 (30.10.01)

Date of mailing of the international search report  
13 November, 2001 (13.11.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06716

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 945910 A2 (Degussa-Huls Aktiengesellschaft), 29 September, 1999 (29.09.99), Claims & JP 11-329452 A Claims	1-14
A	JP 2-162650 A (Mitsubishi Electric Corporation), 22 June, 1990 (22.06.90), Claims (Family: none)	6-14
A	US 5723173 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims & JP 8-264190 A Claims	6-14
E, X E, A	JP 2001-250564 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims; page 2, right column, line 49 to page 4, right column, line 24 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/90, H01M4/88

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/86-4/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 5766788 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.) 16. 6月. 1998 (16. 06. 98), 特許請求の範囲, 第2欄9行-第4欄46行 & JP 8-227716 A, 特許請求の範囲, 第2頁右欄33 行-第3頁右欄23行	1-3, 5 4, 6-14
X A	JP 8-162123 A (田中貴金属工業株式会社) 21. 6月. 1996 (21. 06. 96), 特許請求の範囲, 第2頁右欄49行-第3頁右欄23行 (ファミリ	1-3, 5 4, 6-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 10. 01

国際調査報告の発送日

13.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一



4 X

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ーなし)	
X A	JP 10-189004 A (東京瓦斯株式会社) 21. 7月. 1998 (21. 07. 98), 特許請求の範囲, 第5頁右欄49行ー第6頁左欄44行 (ファミリーーなし)	1-3, 5 4, 6-14
A	EP 945910 A2 (Degussa-Huls Aktiengesellschaft) 29. 9月. 1999 (29. 09. 99), 特許請求の範囲& JP 11-329452 A, 特許請求の範囲	1-14
A	JP 2-162650 A (三菱電機株式会社) 22. 6月. 1990 (22. 06. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーーなし)	6-14
A	US 5723173 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) 3. 3月. 1998 (03. 03. 98), 特許請求の範囲& JP 8-264190 A, 特許請求の範囲	6-14
EX EA	JP 2001-250564 A (三菱重工業株式会社) 14. 9月. 2001 (14. 09. 01), 特許請求の範囲, 第2頁右欄49行ー第4頁右欄24行 (ファミリーーなし)	1-3, 5 4, 6-14



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年2月14日 (14.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/13297 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/90, 4/88
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06716
- (22) 国際出願日: 2001年8月3日 (03.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |               |                         |    |
|---------------|-------------------------|----|
| 特願2000-236767 | 2000年8月4日 (04.08.2000)  | JP |
| 特願2000-248366 | 2000年8月18日 (18.08.2000) | JP |
| 特願2000-248931 | 2000年8月18日 (18.08.2000) | JP |
| 特願2000-249353 | 2000年8月21日 (21.08.2000) | JP |

[JP/JP]: 〒619-0238 京都府相楽郡精華町精華台4-25-13 Kyoto (JP). 吉田昭彦 (YOSHIDA, Akihiko) [JP/JP]: 〒573-0165 大阪府枚方市山田池東町46番 Osaka (JP). 森田純司 (MORITA, Junji) [JP/JP]: 〒570-0031 大阪府守口市橋波東之町1-4-25 Osaka (JP). 山本雅夫 (YAMAMOTO, Masao) [JP/JP]: 〒596-0825 大阪府岸和田市土生町672-3 Osaka (JP). 古佐小慎也 (KOSAKO, Shinya) [JP/JP]: 〒662-0868 兵庫県西宮市中屋町2-33-202 Hyogo (JP). 酒井 修 (SAKAI, Osamu) [JP/JP]: 〒572-0055 大阪府寝屋川市御幸東町3-14-330 Osaka (JP). 堀 喜博 (HORI, Yoshihiro) [JP/JP]: 〒630-0141 奈良県生駒市ひかりが丘3丁目1-5 Nara (JP).

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]: 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 内田 誠 (UCHIDA, Makoto) [JP/JP]: 〒573-1145 大阪府枚方市黄金野2-16-2 Osaka (JP). 菅原 靖 (SUGAWARA, Yasushi) [JP/JP]: 〒566-0025 大阪府摂津市東正雀1-6-302 Osaka (JP). 安本栄一 (YASUMOTO, Eiichi)

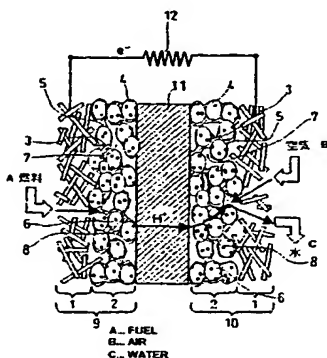
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYELECTROLYTE FUEL CELL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 高分子電解質型燃料電池およびその製造方法



(57) Abstract: A polyelectrolyte fuel cell having a gas channel, a proton channel and an electron channel formed in the vicinity of a pole in a catalyst layer to increase a reaction area, and comprising a hydrogen ion conductive polyelectrolyte film, and a pair of electrodes each having a catalyst layer sandwiching the hydrogen ion conductive polyelectrolyte film and a gas diffusion layer in contact with the catalyst layer, wherein the catalyst layer of at least one electrode contains carbon particles each supporting a noble-metal catalyst, and the carbon particles consist of at least two types of carbon particles being in mutually different dispersion conditions and having a hydrogen ion conductive polyelectrolyte adsorbed thereto.



---

(57) 要約:

本発明は、ガスチャネル、プロトンチャネル、および電子チャネルが触媒層内部の極近傍に形成され、反応面積が増大した高分子電解質型燃料電池を提供する。この高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、並びに前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む触媒層および前記触媒層に接触したガス拡散層を有する一対の電極を具備し、少なくとも一方の電極の触媒層が、貴金属触媒を担持した炭素粒子を含み、前記炭素粒子が相互に異なる分散状態の水素イオン伝導性高分子電解質を吸着した少なくとも2種の炭素粒子から構成されている。